

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3934476 A1

21 Aktenzeichen: P 39 34 476.2
22 Anmeldetag: 16. 10. 89
43 Offenlegungstag: 19. 4. 90

51 Int. Cl. 5:
G 11 B 5/702
G 11 B 5/706
C 09 D 5/23
C 09 D 175/04
C 09 D 127/06

DE 3934476 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
14.10.88 JP 257288/88

71 Anmelder:
Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-ashigara,
Kanagawa, JP

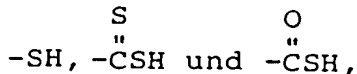
74 Vertreter:
Solf, A., Dr.-Ing., 8000 München; Zapf, C., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 5600 Wuppertal

72 Erfinder:
Hasimoto, Hiroshi, Minami-ashigara, Kanagawa, JP;
Okita, Tsutomu; Ejiri, Kiyomi, Odawara, Kanagawa,
JP

54 Magnetaufzeichnungsmedium

Die Erfindung betrifft ein Magnetaufzeichnungsmedium mit einem nicht-magnetischen Träger und einer darauf aufgetragenen magnetischen Schicht, die in einem Bindemittel dispergierte ferromagnetische Metallteilchen enthält, wobei die ferromagnetischen Metallteilchen eine Kristallgröße von 250 Å oder weniger haben und das Bindemittel umfaßt

i) ein Polyurethanharz mit einer S-haltigen Gruppe, bei der es sich um mindestens einen Vertreter, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus



handelt, wobei es sich bei dem Polyurethanharz um ein solches handelt, das synthetisiert worden ist durch Verwendung eines Polyhydroxyalkohols als Vernetzungsmittel mit mindestens drei Hydroxylgruppen und einer verzweigten und vernetzten Struktur,

ii) ein Vinylchloridharz, das eine OH-Gruppe und eine polare Gruppe enthält, bei der es sich um mindestens einen Vertreter handelt, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_4\text{M}$, $-\text{OPO}(\text{OM})_2$, $-\text{PO}(\text{OM})_2$, $-\text{COOM}$, $-\text{NR}_2$ und



(worin M für ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetallatom und R für eine Alkylgruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen stehen) und
iii) eine Polyisocyanatverbindung.

DE 3934476 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Magnetaufzeichnungsmedium mit ausgezeichneten elektromagnetischen Eigenschaften und einer ausgezeichneten Laufhaltbarkeit.

Magnetische Feinteilchen, wie z. B. γ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 und Feinteilchen davon, die daran adsorbierte Kobaltionen enthalten oder damit dotiert sind, wurden bisher als magnetische Teilchen für Magnetaufzeichnungsmedien verwendet. Mit der in jüngster Zeit herrschenden Nachfrage nach Hochleistungs-Videobändern und -Audiodändern, die Signale in einer hohen Dichte aufzeichnen können und kurzweilig-aufgezeichnete Signale in hohen Output-Werten wiedergeben können, sind ferromagnetische Metallfeinteilchen aus Fe oder Fe—Co oder ferromagnetische Metallfeinteilchen, die Fe, Co, Ni und dgl. enthalten, für solche Bänder gebräuchlich geworden. Diese ferromagnetischen Metallfeinteilchen haben jedoch die Neigung, zu agglomerieren, da sie kleine Kristallitgrößen aufweisen, und außerdem besitzen sie sehr große magnetische Momente. Wegen dieser Agglomerationsneigung ist es extrem schwierig, diese ferromagnetischen Metallfeinteilchen in einem Bindemittel gleichmäßig zu dispergieren.

Um das obengenannte Problem zur Verbesserung der Affinität eines Bindemittels gegenüber magnetischen Teilchen zu überwinden, wurde beispielsweise bereits ein Bindemittel vorgeschlagen, das in seiner Molekülstruktur eine Carboxylgruppe oder eine Sulfonatgruppe aufweist (JP-A 57 92 422). (Die hier verwendete Abkürzung "JP-A" steht für eine "ungeprüfte publizierte japanische Patentanmeldung"). Da dieses Bindemittel jedoch noch unzureichend ist in bezug auf seine Fähigkeit, ferromagnetische Metallfeinteilchen zu dispergieren, weist nicht nur die magnetische Schicht, in der dieses Bindemittel verwendet wird, schlechte magnetische Eigenschaften auf und ist unzureichend in bezug auf die restliche Magnetflußdichte und das Quadratverhältnis, sondern die Haltbarkeit der magnetischen Schicht ist auch so schlecht, daß sie zur Staubbildung neigt.

In JP-A 59 40 320 wird ein Magnetaufzeichnungsmedium vorgeschlagen, das ausgezeichnet ist in bezug auf die Dispergierbarkeit der magnetischen Teilchen und in bezug auf die Haltbarkeit und den Oberflächenglanz der magnetischen Schicht. Bei diesem Aufzeichnungsmedium wird eine Kombination aus einem Bindemittel vom Vinylchlorid-Typ, in das eine hydrophile Gruppe eingeführt worden ist und das eine ausgezeichnete Fähigkeit, magnetische Teilchen zu dispergieren, hat, und einem Bindemittel vom Polyurethan-Typ verwendet. In dieser Druckschrift ist angegeben, daß das Bindemittel vom Polyurethan-Typ, in das eine hydrophile polare Gruppe eingeführt worden ist, dazu dient, die Dispergierbarkeit der magnetischen Teilchen und die Haltbarkeit der magnetischen Schicht zu verbessern, während das Bindemittel vom Vinylchlorid-Typ, in das eine hydrophile Gruppe eingeführt worden ist, dazu dient, die Dispergierbarkeit der magnetischen Teilchen und den Oberflächenglanz der magnetischen Schicht zu verbessern. Obgleich diese Eigenschaften durch eine solche Kombination von Bindemitteln verbessert werden, ist es gemäß diesem Stand der Technik nicht möglich, die Verschmutzung (Fleckenbildung) von Kalanderswalzen und die Verstopfung von Magnetköpfen zu verbessern. Zur Verbesserung der Eigenschaften der Vinylchlorid-Copolymeren wird in JP-A 60-235 814 ein Bindemittel vorgeschlagen, das durch Copolymerisation von Vinylchlorid mit einem Monomeren mit einer starken Säuregruppe, die Schwefel oder Phosphor enthält, und einem Monomeren mit einer X—OH-Gruppe (worin X für einen organischen Rest steht) erhalten wird. Nach den Angaben in der Beschreibung dieser Druckschrift werden die Dispergierbarkeit der magnetischen Teilchen und der Oberflächenglanz der magnetischen Schicht verbessert durch die Anwesenheit einer starken Säuregruppe, wie z. B. einer Sulfonsäuregruppe, in dem Bindemittel, und außerdem werden die Haltbarkeit und die Laufeigenschaften der magnetischen Schicht verbessert, weil die Vernetzungsreaktion des Copolymeren mit einem Isocyanat ausreichend fortschreitet als Folge der Anwesenheit der OH-Gruppen, die über die organischen Gruppen an die Hauptkette gebunden sind im Unterschied zu dem Fall des Polyvinylalkohols, in dem die OH-Gruppen direkt an die Hauptkette gebunden sind. Selbst wenn jedoch ein solches Bindemittel verwendet wird, können die Verschmutzung (Fleckenbildung) der Kalanderswalzen und die Verstopfung der Magnetköpfe nicht in ausreichender Weise vermindert werden.

Außerdem wurde in dem Bestreben, die Dispergierbarkeit von ferromagnetischen Metallfeinteilchen zu verbessern und die magnetischen Schichtüberzüge zu glätten, bereits vorgeschlagen ein Verfahren, bei dem ein oberflächenaktives Mittel eingearbeitet wird, ein Verfahren, bei dem ferromagnetische Teilchen mit einem Siliconöl oder dgl. behandelt werden, und ein Verfahren, bei dem ein Silan-Kuppler oder dgl., der mit einem Bindemittel reagiert, verwendet wird. Bei jedem dieser Verfahren können jedoch keine ausreichenden Effekte erzielt werden. Es besteht somit eine Nachfrage nach einem Bindemittel, das ferromagnetische Metallfeinteilchen, die in einem Magnetaufzeichnungsmedium für die Aufzeichnung in hoher Dichte verwendet werden, wirksamer dispergieren kann.

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung besteht daher darin, ein Magnetaufzeichnungsmedium anzugeben, in dem ferromagnetische Metallfeinteilchen in einem ausreichend dispergierten Zustand vorliegend können und das nicht nur stark verbesserte Eigenschaften in bezug auf die Kalanderswalzenverschmutzung (-fleckbildung), das wiedergegebene Output, das C/N, die Magnetkopfverstopfung und dgl., sondern auch ausgezeichnete elektromagnetische Eigenschaften und eine ausgezeichnete Laufhaltbarkeit aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Magnetaufzeichnungsmedium, das gekennzeichnet ist durch einen nicht-magnetischen Träger und eine darauf aufgetragene magnetische Schicht, die in einem Bindemittel dispergierte ferromagnetische Metallfeinteilchen enthält, wobei die ferromagnetischen Metallfeinteilchen eine Kristallitgröße von 250 Å oder weniger haben und das Bindemittel umfaßt

- i) ein Polyurethanharz mit einer S-haltigen Gruppe, bei der es sich handelt um mindestens einen Vertreter, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus



wobei das Polyurethanharz ein solches ist, das synthetisiert worden ist, durch Verwendung eines Polyhydroxyalkohols als Vernetzungsmittel mit mindestens drei Hydroxylgruppen oder einem Polyamin und eine verzweigte und vernetzte Struktur aufweist,

ii) ein Vinylchlorid-Harz, das eine OH-Gruppe und eine polare Gruppe enthält, bei der es sich um mindestens einen Vertreter handelt, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_4\text{M}$, $-\text{OPO}(\text{OM})_2$, $-\text{PO}(\text{OM})_2$, $-\text{COOM}$, $-\text{NR}_2$ und $-\text{NR}_3$ (worin M für ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetallatom und R für eine Alkylgruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen stehen) und

iii) eine Polyisocyanatverbindung.

Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Magnetaufzeichnungsmediums sind folgende:

- 1) Ein Magnetaufzeichnungsmedium der Art, wie es vorstehend beschrieben worden ist, in dem das Polyurethanharz 1×10^{-5} bis 30×10^{-5} Äquivalente/g $-\text{SH}$ -Gruppen aufweist;
- 2) ein Magnetaufzeichnungsmedium der vorstehend beschriebenen Art, in dem das Polyurethanharz ein solches ist, das synthetisiert worden ist durch Verwendung von Trimethylolpropan als Vernetzungsmittel mit einer verzweigten Struktur, wobei die Menge des Trimethylolpropan 0,1 bis 1 mMol pro Gramm des Harzes beträgt und das ein gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht von 20 000 bis 80 000 hat;
- 3) ein Magnetaufzeichnungsmedium der vorstehend beschriebenen Art, bei dem die Enden jedes Moleküls des Polyurethanharzes alle eine endständige OH-Gruppe aufweisen und der OH-Gruppengehalt in dem Polyurethanharz 20×10^{-5} bis 200×10^{-5} Äquivalente/g beträgt;
- 4) ein Magnetaufzeichnungsmedium der vorstehend beschriebenen Art, in dem das Polyurethanharz eine Glasumwandlungstemperatur von -40 bis $+30^\circ\text{C}$ hat; und
- 5) ein Magnetaufzeichnungsmedium der vorstehend beschriebenen Art, in dem Vinylchloridharz eine Epoxygruppe aufweist.

Wenn das vorstehend beschriebene Polyurethanharz in Kombination mit dem vorstehend beschriebenen Vinylchloridharz verwendet wird, sind ferromagnetische Metallfeinteilchen extrem gut in dem Bindemittel dispergierbar. Ohne an irgendeine spezielle Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, daß dieses Ergebnis vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß die Polarität von



das in dem erfindungsgemäß verwendeten Polyurethanharz enthalten ist, nicht so stark ist wie diejenige von $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{PO}(\text{OM})_2$ und dgl., das in dem Vinylchloridharz enthalten ist, so daß die Menge des Bindemittels, die an den ferromagnetischen Metallteilchen adsorbiert ist, nicht vermindert wird durch die Adsorptions-Konkurrenz zwischen dem Vinylchloridharz und dem Polyurethanharz. Die verzweigte und vernetzte Struktur des Polyurethanharzes ist sehr wirksam in bezug auf die Erhöhung der Scherkraft des Bindemittels in dem Verknetungsverfahren. Das heißt, die Struktur bringt einen hohen Verknetungswirkungsgrad mit sich, wodurch die Dispergierbarkeit der ferromagnetischen Metallteilchen weiter verbessert wird.

Vom Standpunkt der Haltbarkeit aus betrachtet weist das erfindungsgemäße Magnetaufzeichnungsmedium die folgenden Vorteile auf: da die Menge des an den ferromagnetischen Metallteilchen adsorbierten Bindemittels groß ist, ist nicht nur die mechanische Festigkeit der magnetischen Schicht hoch, sondern es können auch die Wanderung des nicht-adsorbierten Bindemittels an die Oberfläche der magnetischen Schicht und die Adhäsion des gewanderten Bindemittels an den VTR-Köpfen oder dgl. stark vermindert werden. Da das vorstehend beschriebene Polyurethanharz eine verzweigte und vernetzte Struktur hat, ist ferner eine große Anzahl von Enden in den Molekülen und damit eine große Anzahl von OH-Gruppen vorhanden. Diese OH-Gruppen bilden eine chemische Bindung mit der vorstehend beschriebenen Polyisocyanat-Verbindung aus, wodurch die Haltbarkeit der magnetischen Schicht weiter verbessert wird.

Das erfindungsgemäß verwendete Polyurethanharz mit einer verzweigten und vernetzten Struktur bringt einen unerwarteten Effekt mit sich, d.h. die Verschmutzung (Verfärbung) der in dem Kalandrierverfahren verwendeten Walzen ist extrem gering. Bisher bestand das Problem, daß dann, wenn Bindemittel mit niedrigen Glasumwandlungstemperaturen (T_g) verwendet werden, um die Kalandrier-Formungseigenschaften zu verbessern, ein Teil der Bindemittel oder der magnetischen Schichten sich ablöste und an den Kalandrierwalzen haften blieb, wodurch der Produktionswirkungsgrad herabgesetzt wurde. Dieses Problem kann erfindungsgemäß überwunden werden. Das heißt, durch die Verwendung des Polyurethanharzes mit einer verzweigten und vernetzten Struktur ist die Verschmutzung (Fleckenbildung) der Kalandrierwalzen extrem gering selbst dann, wenn die T_g eines Bindemittels herabgesetzt wird, um die Kalandrierformungseigenschaften der magnetischen Schicht zu verbessern.

In dem erfindungsgemäßen Magnetaufzeichnungsmedium werden ferromagnetische Metallteilchen als magnetische Teilchen verwendet. Beispiele für geeignete ferromagnetische Metallteilchen sind Legierungsteilchen,

die einen Metallgehalt von 75 Gew.-% oder mehr aufweisen und in denen mehr als 80 Gew.-% des Metallgehalts bestehen aus mindestens einer Art eines ferromagnetischen Metalls oder einer ferromagnetischen Legierung (wie z. B. Fe, Co, Ni, Fe—Co, Fe—Ni, Co—Ni—Fe) und 20 Gew.-% oder weniger des Metallgehalts aus anderen Elementen bestehen (z. B. Al, Si, S, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Y, Mo, Rh, Pd, Ag, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Re, Au, Hg, Pb, Bi, La, Ce, Pr, Nd, B, P). Die vorstehend beschriebenen ferromagnetischen Metalle können eine geringe Menge Wasser, Hydroxide oder Oxide enthalten. Diese ferromagnetischen Metallteilchen können nach konventionellen Verfahren hergestellt werden und die erfindungsgemäß verwendeten ferromagnetischen Metallteilchen können solche sein, die nach einem konventionellen Verfahren hergestellt worden sind.

Die Gestalt der ferromagnetischen Metallteilchen, die erfindungsgemäß verwendet werden, unterliegt keinen speziellen Beschränkungen, sie kann vielmehr allgemein nadelförmig, teilchenförmig, kubisch oder eben sein oder die Gestalt eines Reiskorns haben.

Die Kristallgröße der erfindungsgemäß verwendeten ferromagnetischen Teilchen beträgt 250 Å oder weniger, wobei ein besonders bevorzugter Bereich bei 200 Å oder weniger liegt. Der hier verwendete Ausdruck "Kristallgröße" steht für eine Kristallgröße, die durch Röntgenbeugung gemessen worden ist.

Das in dem Bindemittel gemäß der vorliegenden Erfindung verwendete Polyurethanharz ist dadurch charakterisiert, daß es eine S-haltige polare Gruppe aufweist, bei der es sich handelt um mindestens einen Vertreter, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus



und ist außerdem dadurch charakterisiert, daß es sich dabei um ein solches handelt, das synthetisiert worden ist durch Verwendung eines Polyhydroxyalkohols mit mindestens 3 Hydroxylgruppen oder eines Polyamins als Vernetzungsmittel und das eine verzweigte und vernetzte Struktur aufweist.

Der Gehalt an der obengenannten S-haltigen polaren Gruppe liegt vorzugsweise in dem Bereich von 1×10^{-5} bis 30×10^{-5} Äquivalente pro Gramm des Polyurethanharzes und vorzugsweise handelt es sich dabei um eine SH-Gruppe. Wenn der Gehalt außerhalb dieses Bereichs liegt, ist die Dispergierbarkeit der ferromagnetischen Metallteilchen beeinträchtigt.

Das Polyurethanharz hat vorzugsweise ein gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht von 20 000 bis 80 000. Wenn das Molekulargewicht unterhalb dieser unteren Grenze liegt, wird die Haltbarkeit der resultierenden magnetischen Schicht schlecht, während ein Molekulargewicht, das den oberen Grenzwert übersteigt, zu einer schlechten Dispergierbarkeit der ferromagnetischen Metallteilchen führt.

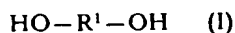
Das obengenannte Polyurethanharz kann hergestellt werden aus einem Polyol mit einer S-enthaltenden Gruppe der obengenannten Art, einer Diisocyanatverbindung und einem Vernetzungsmittel mit einer verzweigten Struktur und gewünschtenfalls und erforderlichenfalls einem Kettenverlängerungsmittel unter Anwendung eines konventionellen Verfahrens zur Herstellung von Polyurethanen.

Das obengenannte Polyol mit einer S-haltigen Gruppe ist beispielsweise eine Verbindung mit einer Struktur, in der eine S-haltige Gruppe der obengenannten Art an die Hauptkette oder eine Seitenkette eines Polyols gebunden ist, wie z. B. ein Polyätherdiol, ein Polyesterdiol, ein Polycarbonatdiol oder ein Polycaprolactondiol.

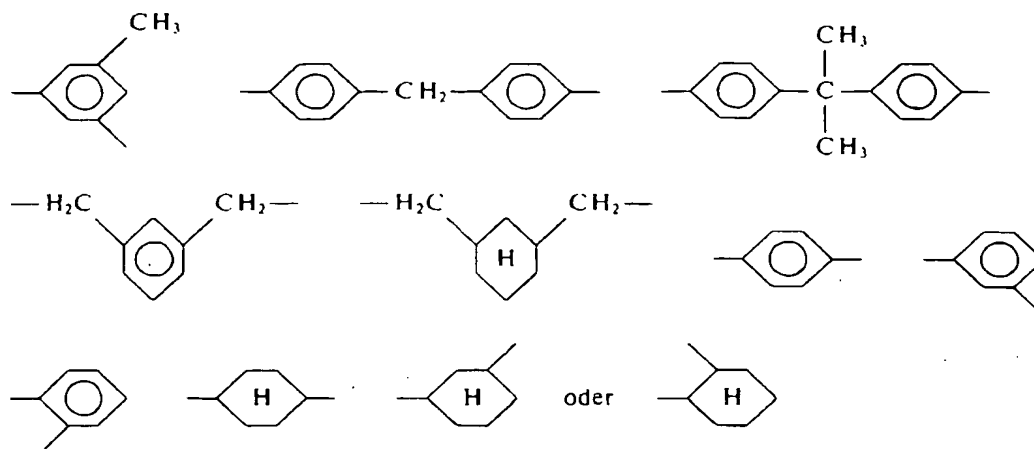
Zu repräsentativen Beispielen für das obengenannte Polyätherdiol gehören Polyalkylenglycole, wie Polyethylenglycol, Polypropylenglycol und Polytetramethylenglycol.

Das obengenannte Polyesterdiol kann beispielsweise synthetisiert werden durch Polykondensation eines Dihydroxyalkohols und einer dibasischen Säure oder durch Ringöffnungspolymerisation von Lactonen, wie Caprolacton. Zu repräsentativen Beispielen für den Dihydroxyalkohol gehören Glycole, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Butandiol, 1,6-Hexandiol und Cyclohexandimethanol. Zu repräsentativen Beispielen für die dibasische Säure gehören Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Phthalsäure, Iso-phthalsäure und Terephthalsäure.

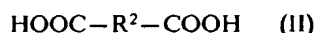
Das obengenannte Polycarbonatdiol ist beispielsweise ein Polycarbonatdiol mit einem Molekulargewicht von 300 bis 20 000 und einer Hydroxylzahl von 20 bis 300, das synthetisiert worden ist durch Kondensation oder Esteraustausch eines Polyhydroxyalkohols der allgemeinen Formel



worin R¹ beispielsweise für $\text{—(CH}_2\text{)}_n\text{—}$ ($n=3$ bis 14),



steht, mit Phosgen, einem Chlorameisensäureester, einem Dialkylcarbonat oder einem Diarylcarbonat; oder ein Polycarbonatdiesterdiol mit einem Molekulargewicht von 400 bis 30 000 und einer Hydroxyl-Zahl von 5 bis 300, das hergestellt worden ist durch Kondensation des obengenannten Polycarbonatdiols mit einer Dicarbonsäure der allgemeinen Formel



worin R^2 für eine Alkylengruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine 1,4-, 1,3- oder 1,2-Phenylengruppe oder eine 1,4-, 1,3- oder 1,2-Cyclohexylengruppe steht.

Das obengenannte Polyol kann in Kombination mit anderen Polyolen, wie z. B. einem Polyätherpolyol, einem Polyesterätherpolyol und einem Polyester, verwendet werden, wobei die Menge dieser anderen Polyole bis zu 90 Gew.-% des obengenannten Polyols betragen kann.

Das für die Herstellung des Polyurethans durch Umsetzung mit dem obengenannten Polyol zu verwendende Diisocyanat unterliegt keinen speziellen Beschränkungen und es kann ein solches verwendet werden, wie es üblicherweise eingesetzt wird. Beispiele dafür sind

Hexamethyldiisocyanat, Tolyldiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 1,3-Xylyldiisocyanat, 1,4-Xylyldiisocyanat, Cyclohexandiisocyanat, Toluidindiisocyanat, 2,4-Tolyldiisocyanat, 2,6-Tolyldiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 3,3-Dimethylphenylendiisocyanat und Dicyclohexylmethandiisocyanat.

Als obengenanntes Vernetzungsmittel mit einer verzweigten Struktur wird ein Polyhydroxyalkohol mit mindestens 3 Hydroxylgruppen verwendet. Zu Beispielen für den Polyhydroxyalkohol mit mindestens 3 Hydroxylgruppen gehören Trimethylolpropan, Glycerin, Hexantriol, Triethanolamin, Diglycerin, Pentaerythrit, Sorbit, Dipentaerythrit, Addukte dieser Polyhydroxyalkohole mit Ethylenoxid oder Propylenoxid und ein Addukt von Ethylendiamin mit Propylenoxid.

Bevorzugt unter diesen Vernetzungsmitteln mit einer verzweigten Struktur sind solche mit 3 OH-Gruppen pro Molekül und Trimethylolpropan und Glycerin sind besonders bevorzugt. Die Menge des verwendeten Polyhydroxyalkohols beträgt 0,1 bis 1 mMol pro Gramm des Polyurethanharzes. Wenn die Menge die obere Grenze übersteigt, wird die Vernetzungsdichte zu hoch, was zu einer schlechten Löslichkeit des Polyurethanharzes in den Lösungsmitteln führt. Wenn die Menge unterhalb des unteren Grenzwerts liegt, werden die Dispergierbarkeit der ferromagnetischen Metallteilchen und die Haltbarkeit der resultierenden magnetischen Schicht schlecht und die Verschmutzung (Fleckenbildung) der Kalandervalzen wird schlechter.

Der vorstehend beschriebene Polyhydroxyalkohol kann auch als Kettenverlängerungsmittel fungieren und zu anderen Kettenverlängerungsmitteln, die in Kombination damit verwendet werden können, gehören aliphatische Polyamine, alicyclische Polyamine und aromatische Polyamine.

Das Polyurethanharz kann ferner zusätzlich zu der S-haltigen Gruppe, wie sie vorstehend beschrieben worden ist, eine polare Gruppe, wie z. B. $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{OPO}_3\text{M}$ oder $-\text{OM}$ (worin M für Wasserstoff, Natrium oder Kalium steht) enthalten.

Unter der Einwirkung des vorstehend beschriebenen Vernetzungsmittels mit einer verzweigten Struktur erhält das gebildete Polyurethanharz eine verzweigte und vernetzte Struktur. Die Enden aller Verzweigungsketten des Polyurethans weisen eine OH-Gruppe auf und der OH-Gruppengehalt beträgt vorzugsweise 20×10^{-5} bis 200×10^{-5} Äquivalente/g. Wenn der Gehalt diesen oberen Grenzwert übersteigt, werden die Löslichkeit des Polyurethanharzes in Lösungsmitteln und die Dispergierbarkeit der ferromagnetischen Metallteilchen schlecht, während dann, wenn der Gehalt unterhalb des unteren Grenzwerts liegt, die Härtebarkeit des Polyurethanharzes beeinträchtigt wird, was zu einer unzureichenden Haltbarkeit der magnetischen Schicht führt.

Das Polyurethanharz hat vorzugsweise eine Glasumwandlungstemperatur von -40°C bis $+30^\circ\text{C}$. Wenn die Glasumwandlungstemperatur oberhalb $+30^\circ\text{C}$ liegt, werden Kalandrier-Formungseigenschaften schlecht und die elektromagnetischen Eigenschaften des resultierenden Aufzeichnungsmediums werden beeinträchtigt. Wenn sie unter -40°C liegt, wird die Haltbarkeit der resultierenden magnetischen Schicht beeinträchtigt.

In dem erfindungsgemäßen Magnetaufzeichnungsmedium beträgt der Gehalt an dem Polyurethanharz in dem Bindemittel vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Bindemittels.

Das in dem erfindungsgemäßen Bindemittel verwendete Vinylchloridharz ist dadurch charakterisiert, daß es eine OH-Gruppe und eine polare Gruppe aufweist, bei der es sich um mindestens einen Vertreter handelt, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_4\text{M}$, $-\text{OPO}(\text{OM})_2$, $-\text{PO}(\text{OM})_2$, $-\text{COOM}$, $-\text{NR}_2$ und $-\text{N}^+\text{R}_3$.

Bei dem erfindungsgemäß verwendeten Polyurethanharz handelt es sich vorzugsweise um ein solches, das als eine Hauptkomponente

ein Vinylchlorid-Copolymer,
ein Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymer,
ein Vinylchlorid/Glycidyl(meth)acrylat-Copolymer,
ein Vinylchlorid/Allylglycidyläther-Copolymer oder
ein Vinylchlorid/Vinylidenchlorid/Vinylacetat-Copolymer enthält.

Diese Vinylchloridharze werden beispielsweise synthetisiert nach den Verfahren, wie sie in JP-A 58-177 524 und JP-A 60-235 814 beschrieben sind.

Der Gehalt an der obengenannten polaren Gruppe in dem Vinylchloridharz beträgt vorzugsweise 1×10^{-5} bis 30×10^{-5} Äquivalente/g. Bevorzugte polare Gruppen sind $-\text{SO}_3\text{M}$ und $-\text{OPO}(\text{OM})_2$.

Der Gehalt an OH-Gruppen in dem Vinylchloridharz beträgt vorzugsweise 10×10^{-5} bis 200×10^{-5} Äquivalente/g. Außerdem sind OH-Gruppen, die an die Hauptkette direkt gebunden sind wie im Falle des Vinylalkohols, nicht bevorzugt und bevorzugt sind solche OH-Gruppen, wie sie beispielsweise in Addukten von (Meth)Acrylsäure mit Polyethylenoxid oder Polypropylenoxid enthalten sind.

Wenn der Gehalt an der polaren Gruppe oberhalb des obengenannten oberen Grenzwerts oder unterhalb des obengenannten unteren Grenzwerts liegt, ist die Dispergierbarkeit der ferromagnetischen Metallteilchen beeinträchtigt. Wenn der OH-Gruppen-Gehalt unterhalb des unteren Grenzwerts liegt, wird die Härtebarkeit (Vernetzbarkeit) des Vinylchloridharzes schlecht, was zu einer unzureichenden Haltbarkeit der magnetischen Schicht führt. Andererseits wird durch einen OH-Gruppen-Gehalt der oberhalb des oberen Grenzwerts liegt, die Löslichkeit des Vinylchloridharzes in Lösungsmitteln beeinträchtigt.

Das Vinylchloridharz hat vorzugsweise ein gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht von 20 000 bis 100 000. Wenn das Molekulargewicht unterhalb dieses unteren Grenzwerts liegt, ist die Haltbarkeit der resultierenden magnetischen Schicht beeinträchtigt, während Molekulargewichte, welche den oberen Grenzwert übersteigen, zu einer schlechten Dispergierbarkeit der ferromagnetischen Metallteilchen führen.

Die Menge des Vinylchloridharzes, die in dem Bindemittel enthalten ist, beträgt vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% auf 100 Gew.-% Teile des gesamten Bindemittels.

Die Polyisocyanatverbindung, die in dem erfindungsgemäßen Bindemittel verwendet wird, ist eine Verbindung mit mindestens zwei Isocyanatgruppen. Zu Beispielen für geeignete Polyisocyanatverbindungen gehören Isocyanate, wie z. B. Tolyldiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Xylyldiisocyanat, Naphthyl-1,5-diisocyanat, o-Toluidindiisocyanat, Isophorondiisocyanat und Triphenylmethantriisocyanat; Produkte der Umsetzung dieser Isocyanate mit Polyolen; und Polyisocyanate, die durch Kondensation dieser Isocyanate gebildet werden.

Die obengenannten Polyisocyanatverbindungen sind im Handel erhältlich unter den Handelsnamen Coronate L, Coronate HL, Coronate H, Coronate EH, Coronate 2030, Coronate 2031, Coronate 2036, Coronate 3015, Coronate 3041, Coronate 2014, Millionate MR, Millionate MTL, Daltosec 1350, Daltosec 2170 und Daltosec 2280, hergestellt von der Firma Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd., Japan; Takenate D-102, Takenate D-110N, Takenate D-200 und Takenate D-202, hergestellt von der Firma Takeda Chemical Industries, Ltd., Japan; Sumidule-N75, hergestellt von der Firma Sumitomo Bayer Co., Ltd., Japan; Desmodule L, Desmodule IL, Desmodule N und Desmodule HL, hergestellt von der Firma Bayer AG, Deutschland; und Burnock-D850 und Burnock-D802, hergestellt von der Firma Dainippon Ink & Chemicals, Incorporated, Japan. Die Menge, in der das Polyisocyanat in dem Bindemittel enthalten ist, beträgt vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% Teile auf 100 Gew.-% Teile des gesamten Bindemittels einschließlich des Polyisocyanats.

Der erfindungsgemäß verwendete nicht-magnetische Träger unterliegt keinen speziellen Beschränkungen und kann ein solcher sein, wie er üblicherweise auf diesem Gebiet eingesetzt wird. Zu Beispielen für Materialien, die für den nicht-magnetischen Träger geeignet sind, gehören Filme verschiedener synthetischer Harze, wie z. B. Polyethylenterephthalat, Polypropylen, Polycarbonate, Polyethylen-naphthalat, Polyamide, Polyamidimide und Polyimide und Metallfolien, wie z. B. eine Aluminiumfolie und eine Folie aus rostfreiem Stahl. Die Dicke des nicht-magnetischen Trägers unterliegt keinen speziellen Beschränkungen, sie beträgt jedoch im allgemeinen 2,5 bis 100 μm , vorzugsweise 3 bis 80 μm .

Abgesehen von der Verwendung der magnetischen Schicht, welche das vorstehend beschriebene spezifische Bindemittel enthält, hat das erfindungsgemäße magnetische Aufzeichnungsmedium den gleichen Aufbau wie die konventionellen Magnetaufzeichnungsmedien. Daher können die konventionellen Techniken in geeigneter Weise angewendet werden.

Zur Herstellung der magnetischen Schicht des erfindungsgemäßen Magnetaufzeichnungsmediums werden beispielsweise die ferromagnetischen Metallteilchen und das Bindemittel gemeinsam verknetet und mit einem organischen oder anorganischen Füllstoff und konventionellen Zusätzen, wie z. B. Ruß, einem Dispergiermittel, einem Antistatikmittel, einem Gleit- bzw. Schmiermittel und einem Schleifmittel und auch zusammen mit einem Lösungsmittel, wobei eine magnetische Beschichtungszusammensetzung erhalten wird.

Der obengenannte Füllstoff unterliegt keinen speziellen Beschränkungen und es kann beispielsweise ein teilchenförmiger Füllstoff, wie er üblicherweise eingesetzt wird, mit einem durchschnittlichen Teilchendurch-

messer von 0,01 bis 0,8 µm, vorzugsweise von 0,06 bis 0,4 µm, verwendet werden. Zu Beispielen für geeignete Füllstoffe gehören Teilchen aus Graphit, Wolframdisulfid, Bornitrid, Calciumcarbonat, Aluminiumoxid, Eisenoxid, Titandioxid, Magnesiumoxid, Zinkoxid, Calciumoxid, Lithopon und Talk. Diese Füllstoffe können allein oder in Kombination verwendet werden.

Als Ruß kann Ofenruß, thermischer Ruß, färbender Ruß oder Acetylenruß verwendet werden. Vorzugsweise hat der Ruß eine durchschnittliche Teilchengröße von 5 bis 1000 nm (Elektronenmikroskop), eine spezifische Oberflächengröße, gemessen nach der Stickstoffadsorption-Methode, von 1 bis 800 m²/g, einen pH-Wert von 4 bis 11 (JIS K 6221) und eine Ölabsorption, gemessen mit Dibutylphthalat, von 10 bis 800 ml/100 g (JIS K 6221). Bezüglich der Teilchengröße des Rußes kann ein Ruß mit einer Teilchengröße von 5 bis 100 nm verwendet werden, um den elektrischen Oberflächenwiderstand eines Überzugsfilms herabzusetzen und es kann Ruß mit einer Teilchengröße von 50 bis 1000 nm verwendet werden, um die Festigkeit eines Überzugsfilms einzustellen. Außerdem kann feiner Ruß mit einer Teilchengröße von 100 nm oder weniger verwendet werden, um die Oberflächenrauheit eines Überzugsfilms einzustellen und um die Oberfläche zu glätten, um die Abstandsverluste zu vermindern, während grober Ruß mit einer Teilchengröße von 50 nm oder größer verwendet werden kann, um die Oberfläche eines Überzugsfilms aufzurauen, um seinen Reibungskoeffizienten zu vermindern. Es können auch feiner Ruß und grober Ruß in Kombination verwendet werden. Es kann auch ein Ruß verwendet werden, bei dem ein Teil seiner Oberfläche graphitisiert oder bepfropft ist mit organischen Materialien oder Kohlenwasserstoffverbindungen, die damit pfpfropfpolymerisierbar sind.

Beispiele für verwendbare Dispergiermittel sind die folgenden konventionellen Dispergiermittel: Fettsäuren mit 9 bis 32 Kohlenstoffatomen (z. B. Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Stearolsäure), Metallseifen, die aus den obengenannten Fettsäuren und entweder einem Alkalimetall (z. B. Lithium, Natrium, Kalium) oder einem Erdalkalimetall (z. B. Magnesium, Calcium, Barium) hergestellt worden sind, Ester der obengenannten Fettsäuren, Verbindungen, die durch Substituieren eines Teils oder aller Wasserstoffatome in den obengenannten Estern durch Fluoratom hergestellt worden sind, Amide der obengenannten Fettsäuren, aliphatische Amine, höhere Alkohole, Polyalkylenoxidalkylester von Phosphorsäure, Alkylester von Phosphorsäure, Alkylester von Borsäure, Sarcosinate, Alkylätherester, Trialkylpolyolefine, quaternäre Oxyammoniumsalze und Lecithin. Wenn ein Dispergiermittel verwendet wird, liegt dessen Menge im allgemeinen in dem Bereich von 0,05 bis 20 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des verwendeten Bindemittels.

Besonders bevorzugte Dispergiermittel sind gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren mit 12 bis 32 Kohlenstoffatomen, wie Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Behensäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Linolsäure, Linolensäure und Stearolsäure.

Beispiele für geeignete Antistatikmittel sind elektrisch leitende feine Teilchen, wie z. B. Rußteilchen oder Ruß-Pfropfpolymer-Teilchen; natürliche oberflächenaktive Agentien, wie Saponin; nicht-ionische oberflächenaktive Agentien, wie beispielsweise solche vom Alkylenoxid-Typ, Glycerin-Typ oder Glycidol-Typ; kationische oberflächenaktive Agentien, wie z. B. (höhere Alkyl)amine, quaternäre Ammoniumsalze, Salze von heterocyclischen Verbindungen, wie Pyridin, und Phosphonium- oder Sulfoniumverbindungen; anionische oberflächenaktive Agentien, die einen Säurerest, wie z. B. einen Carbonsäure-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Sulfat- oder Phosphat-Rest enthalten; und ampholytische oberflächenaktive Agentien, wie z. B. Aminosäuren, Aminosulfonsäuren und Ester von Schwefelsäure oder Phosphorsäure mit einem Aminoalkohol.

Wenn die obengenannten elektrisch leitenden feinen Teilchen als Antistatikmittel verwendet werden, liegt ihre Menge beispielsweise in dem Bereich von 0,2 bis 20 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile der ferromagnetischen Metallteilchen. Wenn ein oberflächenaktives Agens verwendet wird, wird es in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile der ferromagnetischen Metallteilchen verwendet.

Zu Beispielen für geeignete Gleit- oder Schmiermittel gehören konventionelle Gleit- oder Schmiermittel, wie z. B. die obengenannten Fettsäuren, Amide dieser Fettsäuren, höhere Alkohole, Ester von monobasischen Fettsäuren mit 12 bis 20 Kohlenstoffatomen mit Mono- oder Polyhydroxyalkoholen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen (z. B. Butylstearat, Sorbitanoleat), ein Mineralöl, ein pflanzliches oder tierisches Öl, ein Olefinpolymer mit einem niedrigen Molekulargewicht, ein α -Olefinpolymer mit einem niedrigen Molekulargewicht, ein Siliconöl, ein feines Graphitpulver, ein feines Molybdädisulfid-Pulver und ein feines Teflon-Pulver und außerdem gehören dazu Gleit- bzw. Schmiermittel für Kunststoffe. Die Menge, in der das Gleit- bzw. Schmiermittel zugegeben wird, kann frei festgelegt werden entsprechend einer konventionellen Methode.

Repräsentative Beispiele für Schleifmaterialien, die vom Standpunkt der Haltbarkeit der magnetischen Schicht des Magnetaufzeichnungsmediums verwendet werden können, sind α -Aluminiumoxid, geschmolzenes Aluminiumoxid, Siliciumcarbid, Chromoxid, Ceroxid, Corundum, künstlicher Diamant, α -Eisenoxid, Granate, Schmirgel (Hauptbestandteile: Corund und Magnetit), Siliciumdioxid, Siliciumnitrid, Bornitrid, Molybdäncarbid, Borcarbid, Wolframcarbid, Titancarbid, Tripelerde, Diatomeenerde und Dolomit. Es ist besonders bevorzugt, Schleifmaterialien mit einer Mohs'schen Härte von 6 oder mehr zu verwenden, die allein oder in Kombination von 2 bis 4 derselben eingesetzt werden.

Die durchschnittliche Teilchengröße des Schleifmaterials beträgt vorzugsweise 0,005 bis 5 µm, insbesondere 0,05 bis 2 µm. Die Menge, in der das Schleifmittel zugegeben wird, liegt vorzugsweise in dem Bereich von 0,01 bis 20 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile der ferromagnetischen Metallteilchen.

Das zum Verkneten zu verwendende Lösungsmittel unterliegt keinen speziellen Beschränkungen und es kann ein solches sein, wie es üblicherweise zur Herstellung konventioneller magnetischer Beschichtungszusammensetzungen verwendet wird.

Das Verfahren zum Verkneten unterliegt auch keinen speziellen Beschränkungen und die Reihenfolge der Einführung der Komponenten kann in geeigneter Weise festgelegt werden.

Zur Herstellung der magnetischen Beschichtungszusammensetzung kann eine konventionelle Knetvorrich-

tung verwendet werden. So kann beispielsweise eine Zweiwalzen-Mühle, eine Dreiwalzen-Mühle, eine Kugelmühle, eine Steinmühle, eine Tron-Mühle, eine Sandmühle, eine Szegvari-Reibmühle, eine Hochgeschwindigkeitpropeller-Dispergiervorrichtung, eine Hochgeschwindigkeits-Steinmühle, eine Hochgeschwindigkeits-Schlagmühle, eine Dispergiervorrichtung, eine Knetvorrichtung, ein Hochgeschwindigkeits-Mixer, ein Homogenisator oder eine Ultraschall dispergiervorrichtung verwendet werden.

Jedes der vorgenannten Dispergiermittel, Antistatikmittel und Gleit- bzw. Schmiermittel und anderen Zusätze darf nicht so verstanden werden, daß es immer nur eine Funktion hat, die sich von seinem Namen ableitet. So kann ein Dispergiermittel beispielsweise auch als Gleit- bzw. Schmiermittel oder als Antistatikmittel fungieren. Deshalb sind die Effekte, die von den jeweiligen Zusätzen ausgeübt werden, natürlich nicht beschränkt auf die Effekte, die sich aus den Namen dieser Zusätze ableiten. Wenn ein Zusatz mit mehreren Funktionen verwendet wird, ist es ferner bevorzugt, daß die Menge, in der der Zusatz verwendet wird, festgelegt wird unter Berücksichtigung aller dieser Funktionen.

Zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen Zusätzen können ein Detergens-Dispergiermittel, ein Viskositätsindexverbesserungsmittel, ein Stockpunkt-Erniedrigungsmittel, ein Antischaummittel und dgl. verwendet werden.

Die so hergestellte magnetische Beschichtungszusammensetzung wird in Form einer Schicht auf den vorstehend beschriebenen nicht-magnetischen Träger aufgebracht. Der Überzug kann direkt auf den nicht-magnetischen Träger oder über eine Zwischenschicht, wie z. B. eine Haftschrift, aufgebracht werden.

Verfahren zum Beschichten des nicht-magnetischen Trägers sind das Lufrakelbeschichten, das Klingenbeschichten, das Stabbeschichten, das Extrusionsbeschichten, das Luftmesserbeschichten, das Gummiwalzenbeschichten, das Imprägnierungsbeschichten, das Umkehrwalzenbeschichten, das Übertragungswalzenbeschichten, das Gravürbeschichten, das Klotzbeschichten, das Gießbeschichten, das Sprühbeschichten und das Schleuderbeschichten. Es können aber auch andere Beschichtungsverfahren als die obengenannten angewendet werden.

Unter Anwendung eines solchen Verfahrens wird die magnetische Beschichtungszusammensetzung so aufgebracht, daß die resultierende magnetische Schicht eine Trockenschichtdicke hat, die im allgemeinen in dem Bereich von etwa 0,5 bis etwa 10 µm, vorzugsweise von 1,5 bis 7,0 µm, liegt.

Die auf dem nicht-magnetischen Träger so gebildete magnetische Schicht wird dann, falls erwünscht, behandelt, um die ferromagnetischen Metallteilchen magnetisch auszurichten, und dann getrocknet. Gewünschtenfalls und erforderlichenfalls wird sie außerdem einer Oberflächenglättungsbehandlung unterworfen. Danach wird das so behandelte Magnetaufzeichnungsmedium auf die gewünschte Form zugeschnitten.

Das erfindungsgemäße Magnetaufzeichnungsmedium kann auf der Oberfläche des nicht-magnetischen Trägers, die der Oberfläche mit der magnetischen Schicht gegenüberliegt, eine Unterlagenschicht (Rückschicht) aufweisen, die selbst bekannt ist.

Durch Kombinieren des spezifischen Vinylchloridharzes, des Polyurethanharzes und der Polyisocyanatverbindung als Bindemittel kann das erfindungsgemäße Magnetaufzeichnungsmedium hergestellt werden, ohne daß eine Haftung von Schmutz an den Kalandervalzen auftritt, obgleich in dem Aufzeichnungsmedium als magnetische Teilchen ferromagnetische Metallteilchen mit extrem geringen Teilchengrößen und einem großen magnetischen Moment verwendet werden. Außerdem weist das Magnetaufzeichnungsmedium selbst eine ausgezeichnete Laufhaltbarkeit auf.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. In den Beispielen und Vergleichsbeispielen sind alle Teile, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht bezogen.

Beispiele 1 bis 4

100 Teile ferromagnetische Metallteilchen (Teilchen aus einer Legierung, bestehend aus 94 Gew.-% Fe, 4 Gew.-% Zn und 2 Gew.-% Ni, mit einer Koerzitivkraft H_c von 1500 Oe und einer Kristallitgröße von 250 Å wurden 10 Minuten lang mit einem offenen Knetter pulverisiert. Anschließend wurden 10 Teile eines Vinylchlorid-Copolymers, wie in der Tabelle I angegeben, und 60 Teile Methylethylketon zusammen mit den ferromagnetischen Metallteilchen 60 Minuten lang verknetet. Dann wurden 8 Teile eines Urethanharzes (das aus einem Polyol mit einer polaren Gruppe, einer Diisocyanatverbindung und einem Vernetzungsmittel, wie in der Tabelle II angegeben synthetisiert worden war) und die folgenden Komponenten zugegeben:

Schleifmaterial (Al_2O_3 , Teilchengröße 3 µm)	2 Teile
Ruß (Teilchengröße 40 nm)	2 Teile
Methylethylketon/Toluol = 1/1	200 Teile

Die resultierende Mischung wurde in einer Sandmühle 120 Minuten lang verknetet, um die teilchenförmigen Komponenten zu dispergieren. Zu der resultierenden Dispersion wurden zugegeben:

Polyisocyanat ("Coronate 3041", hergestellt von der Firma Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd., Japan)	Menge wie in der Tabelle II angegeben
Stearinsäure	1 Teil
Butylstearat	1 Teil
Methylethylketon	50 Teile

und die resultierende Mischung wurde 20 Minuten lang gerührt und dann durch einen Filter mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 1 µm filtriert zur Herstellung einer magnetischen Beschichtungslösung.

Die so erhaltene magnetische Beschichtungslösung wurde in Form einer Schicht auf eine Oberfläche eines 10 µm dicken Polyethylenterephthalatträgers mit einem Umkehrwalzenbeschichter und einer Trockenschichtdicke von 3,0 µm aufgebracht.

Der auf diese Weise beschichtete nicht-magnetische Träger wurde mit einem Magneten von 3000 Gauss in dem Zustand, in dem der magnetische Überzug noch nicht getrocknet war, einer magnetischen Orientierung unterworfen. Nach dem Trocknen des Überzugs wurde der beschichtete Träger einem Superkalandrieren unterworfen und dann zu Bändern mit einer Breite von 1,27 cm (1/2 inch) zugeschnitten zur Herstellung eines 8-mm-Videobandes.

Vergleichsbeispiele 1 bis 5

Es wurde ein Videoband für jedes Vergleichsbeispiel auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei diesmal jedoch die Zusammensetzung der Beschichtungsflüssigkeit für die Bildung einer magnetischen Schicht wie in den Tabellen I und II angegeben geändert wurde.

Das in jedem der Beispiele und Vergleichsbeispiele so erhaltene Videoband wurde in bezug auf die folgenden Eigenschaften unter Anwendung der folgenden Verfahren bewertet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle III angegeben.

Verschmutzung der Kalandrierwalze

Nach der Kalandrierbehandlung wurde die Walze, die mit der magnetischen Schicht in Kontakt gebracht worden war, untersucht auf magnetische Schichtteile, die an der Walzenoberfläche hafteten. Die Videobänder, bei denen eine solche Adhäsion auftrat, sind durch × dargestellt, während diejenigen, bei denen keine derartige Adhäsion auftrat, durch O dargestellt sind.

Wiedergegebenes Output

Unter Verwendung eines 8-mm-Videodecks FUJIX-8 (hergestellt von der Firma Fuji Photo Film Co., Ltd., Japan) wurden Bildsignale von 50 IRE (Institute of Radio Engineers) mittels eines Standard-Aufzeichnungsstroms aufgezeichnet. Der Durchschnitt der Hüllkurve des reproduzierten RF-Output wurde mittels eines Oszilloskops gemessen und das wiedergegebene Output wurde unter Verwendung der folgenden Gleichung errechnet:

$$\text{wiedergegebenes Output (dB)} = 20 \log_{10} V/V_0$$

V = Durchschnittswert

V_0 = Standardwert.

Buntes Videosignal-Rauschen (C/N)

Bildsignale von 30 IRE, hergestellt durch Übereinanderlegen von bunten Subladungsträgern mit einer Amplitude von 100% wurden mittels eines Standard-Aufzeichnungsstroms aufgezeichnet. Die auf diese Weise aufgezeichneten Signale wurde wiedergegeben und durch ein 1 kHz-Hochpaß-Filter und ein 500 Hz-Tiefpaß-Filter filtriert. Eine Chrominanz-Signal-Rausch-AM-Komponente in den wiedergegebenen Output-Signalen wurde mit einem Rauschmesser gemessen. Die gleiche Messung wurde mit einem Standard-Videoband durchgeführt und die Differenz zwischen dem gemessenen Wert für das Standard-Videoband und dem gemessenen Wert für das Videoband jedes der Beispiele und Vergleichsbeispiele ist als dB-Wert angegeben.

Verstopfung des Videokopfes

Mit dem vorstehend beschriebenen Videodeck wurden Videosignale aufgezeichnet und das Band mit einer Länge von 90 Minuten wurde wiederholt 30mal in einer Umgebung von 23°C und 30% relativer Feuchtigkeit (RH) durchlaufen gelassen. Es wurde die Häufigkeit des Durchlaufenlassens, bis das Output um 3 dB oder mehr während des Durchlaufens gefallen war, gezählt und die Videobänder, bei denen kein derartiger Output-Abfall auftrat, sind durch O gekennzeichnet, diejenigen mit dem 1- bis 3fachen dieser Output-Abfälle sind durch Δ gekennzeichnet und diejenigen mit dem 4- oder Mehrfachen sind durch × gekennzeichnet.

Verstopfung nach 3tägiger Lagerung bei 60°C

Die Videoband-Proben wurden 3 Tage lang bei 60°C unter 80% RH gelagert und dann wurde die Verstopfung eines Kopfes bei jeder Bandprobe auf die gleiche Weise wie für die obige "Verstopfung des Videokopfes" beschrieben untersucht.

Tabelle I

	Vinyl-chloridharz polare Gruppe (Äq/g)	—OH-Gruppengehalt (Äq/g)	gew.-durch- schnittliches Molekulargewicht
Beisp. 1	—SO ₃ Na = 8×10^{-5}	30×10^{-5}	50 000
Beisp. 2	—OPO(OH) ₂ = 10×10^{-5}	50×10^{-5}	45 000
Beisp. 3	—COOH = 20×10^{-5}		
	Epoxygruppe = 20×10^{-5}	35×10^{-5}	70 000
Beisp. 4	—N(CH ₃) ₂ = 18×10^{-5}	30×10^{-5}	60 000
Vergl.-Beisp. 1	—SO ₃ Na = 8×10^{-5}	30×10^{-5}	50 000
Vergl.-Beisp. 2	—SO ₃ Na = 8×10^{-5}	0	55 000
Vergl.-Beisp. 3	—SO ₃ Na = 8×10^{-5}	30×10^{-5}	50 000
Vergl.-Beisp. 4	—SO ₃ Na = 8×10^{-5}	30×10^{-5}	70 000
Vergl.-Beisp. 5	—SO ₃ Na = 8×10^{-5}	30×10^{-5}	50 000

Tabelle II

Polyurethanharz		Diisocyanat	Vernetzungsmittel	(mmol)	polare Gruppe	(Äq/g)	Molekulargewicht	Menge d. Polyisocyanatverbind. (Gew.-Teile)
Polyol								
Beispiel 1	Polybutylen-adipat	IPDI ^{*1)}	TMP (Trimethylolpropan)	0.1	-SH	10×10^{-5}	30 000	8
Beispiel 2	Polybutylen-adipat	MDI ^{*2)}	TMP	0.5	-COSH	30×10^{-5}	32 000	8
Beispiel 3	Polypropylen-glycol/ Caprolacton/Phthalsäure (4/4/2 Molverhältnis)	TDI ^{*3)}	TMP	1.0	-SH	20×10^{-5}	50 000	8
Beispiel 4	Neopentyl-glycol/ Caprolacton/Phthalsäure	HMDI ^{*4)}	TMP	0.5	-CSSH	15×10^{-5}	43 000	8
Vgl.-Beispiel 1	Polybutylen-adipat	IPDI	none	-	-SH	10×10^{-5}	30 000	8
Vgl.-Beispiel 2	Polybutylen-adipat	IPDI	TMP	0.1	-SH	8×10^{-5}	50 000	8
Vgl.-Beispiel 3	Polybutylen-adipat	IPDI	TMP	0.1	-SH	8×10^{-5}	50 000	0
Vgl.-Beispiel 4	Neopentyl-glycol/ Caprolacton/Phthalsäure (4/4/2 Molverhältnis)	MDI	none	-	-SO ₃ Na	8×10^{-5}	48 000	8
Vgl.-Beispiel 5	Polybutylen-adipat	MDI	-	-	-	-	80 000	4

*1) Isophorondiisocyanat

*2) Diphenylmethandiisocyanat

*3) Tolylen-diisocyanat

*4) Hexamethylen-diisocyanat

Tabelle III

5		Kalender- walzen- verschmutzung	wiedergegebenes Output (dB)	C/N (dB)	Videokopf- verstopfung	Verstopfung nach 3tägiger Lagerung bei 60° C
10	Beisp. 1	○	1,2	1,8	○	○
	Beisp. 2	○	1,0	1,5	○	○
	Beisp. 3	○	1,0	1,8	○	○
	Beisp. 4	○	1,1	1,6	○	○
15	Vergl.-Beisp. 1	x	± 0,0	± 0,0	x	x
	Vergl.-Beisp. 2	○	0,2	0,1	Δ	x
	Vergl.-Beisp. 3	○	0,9	0,8	x	x
	Vergl.-Beisp. 4	x	-0,2	-0,3	x	x
	Vergl.-Beisp. 5	x	-0,5	-0,8	x	x

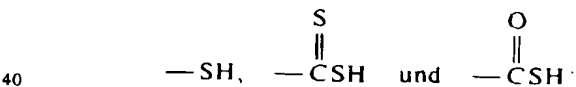
20 Die Ergebnisse der vorstehenden Tabelle III zeigen, daß alle in den Beispielen erhaltenen Videobandproben den in den Vergleichsbeispielen erhaltenen Videobandproben eindeutig überlegen waren sowohl in bezug auf die Kalenderwalzenverschmutzung, das wiedergegebene Output, das C/N und die Kopfverstopfung.

Die Erfindung wurde zwar vorstehend unter Bezugnahme auf spezifische bevorzugte Ausführungsform näher erläutert, es ist jedoch selbstverständlich, daß sie darauf keineswegs beschränkt ist, sondern daß diese in vielfacher Hinsicht abgeändert und modifiziert werden können, ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden Erfindung verlassen wird.

Patentansprüche

30 1. Magnetaufzeichnungsmedium, **gekennzeichnet durch** einen nicht-magnetischen Träger und eine darauf aufgetragene magnetische Schicht, die in einem Bindemittel dispergierte ferromagnetische Metallteilchen enthält, wobei die ferromagnetischen Metallteilchen eine Kristallitgröße von 250 Å oder weniger haben und das Bindemittel umfaßt

35 i) ein Polyurethanharz mit einer S-haltigen Gruppe, bei der es sich handelt um mindestens einen Vertreter, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus



wobei das Polyurethanharz ein solches ist, das synthetisiert worden ist, durch Verwendung eines Polyhydroxyalkohols als Vernetzungsmittel mit mindestens drei Hydroxylgruppen und einer verzweigten

45 ii) ein Vinylchloridharz, das eine OH-Gruppe und eine polare Gruppe enthält, bei der es sich handelt um mindestens einen Vertreter, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus $-\text{SO}_3\text{M}$, $-\text{SO}_4\text{M}$, $-\text{OPO}(\text{OM})_2$, $-\text{PO}(\text{OM})_2$, $-\text{COOM}$, $-\text{NR}_2$ und $-\text{N}^+\text{R}_3$ (worin M für ein Wasserstoffatom oder ein Alkalimetallatom und R für eine Alkylgruppe mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen stehen) und

50 iii) eine Polyisocyanatverbindung.

2. Magnetaufzeichnungsmedium nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den ferromagnetischen Metallteilchen um Legierungsteilchen mit einem Metallgehalt von 75 Gew.-% oder mehr handelt, in denen mehr als 80 Gew.-% des Metallgehalts aus mindestens einer Art eines ferromagnetischen Metalls oder Legierung bestehen.

55 3. Magnetaufzeichnungsmedium nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das ferromagnetische Metall oder die ferromagnetische Legierung ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Fe, Co, Ni, Fe-Co, Fe-Ni, Co-Ni und Co-Ni-Fe.

4. Magnetaufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kristallgröße 200 Å oder weniger beträgt.

60 5. Magnetaufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt der S-haltigen Gruppe 1×10^{-5} bis 30×10^{-5} Äquivalente pro Gramm des Polyurethanharzes beträgt.

6. Magnetaufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz ein gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht von 20 000 bis 80 000 hat.

7. Magnetaufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die S-haltige Gruppe bereitgestellt wird von einem Polyol, das bei der Herstellung des Polyurethanharzes verwendet wird.

8. Magnetaufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der als Vernetzungsmittel verwendete Polyhydroxyalkohol mit mindestens 3 Hydroxylgruppen ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Trimethylolpropan, Glycerin, Hexantriol, Triethanolamin, Diglycerin,

Pentaerythrit, Sorbit, Dipentaerythrit, Addukten dieser Polyhydroxyalkohole mit Ethylenoxid oder Propylenoxid und einem Addukt von Ethylendiamin mit Propylenoxid.

9. Magnetaufzeichnungsmedium nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polyhydroxyalkohol mit mindestens 3 Hydroxylgruppen um Trimethylolpropan oder Glycerin handelt.

10. Magnetaufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Polyhydroxyalkohols mit mindestens 3 Hydroxylgruppen 0,1 bis 1 mMol pro Gramm des Polyurethanharzes beträgt.

11. Magnetaufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß alle Enden der verzweigten Ketten des Polyurethans eine OH-Gruppe aufweisen und daß der OH-Gruppen-Gehalt des Polyurethans 20×10^{-5} bis 200×10^{-5} Äquivalente/g beträgt.

12. Magnetaufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz eine Glasumwandlungstemperatur von -4 bis $+30^\circ\text{C}$ hat.

13. Magnetaufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz 10 bis 50 Gew.-% des Gesamtgewichts des Bindemittels ausmacht.

14. Magnetaufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylchloridharz als eine Hauptkomponente

ein Vinylchlorid-Copolymer,

ein Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymer,

ein Vinylchlorid/Glycidyl(meth)acrylat-Copolymer,

ein Vinylchlorid/Allylglycidyläther-Copolymer oder

ein Vinylchlorid/Vinylidenchlorid/Vinylacetat-Copolymer enthält.

15. Magnetaufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß der OH-Gruppengehalt in dem Vinylchloridharz 10×10^{-5} bis 200×10^{-5} Äquivalente/g beträgt.

16. Magnetaufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylchloridharz ein gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht von 20 000 bis 100 000 hat.

17. Magnetaufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Vinylchloridharzes 30 bis 60 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile des gesamten Bindemittels beträgt.

18. Magnetaufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanatverbindung in dem Bindemittel in einer Menge von 5 bis 40 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des gesamten Bindemittels, enthalten ist.

19. Magnetaufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethanharz synthetisiert worden ist durch Verwendung von Trimethylolpropan als Vernetzungsmittel, eine verzweigte Struktur hat, daß die Menge an Trimethylolpropan 0,1 bis 1 mMol pro Gramm des Polyurethanharzes beträgt und daß das Polyurethanharz ein gewichtsdurchschnittliches Molekulargewicht von 20 000 bis 80 000 hat.

20. Magnetaufzeichnungsmedium nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Vinylchloridharz eine Epoxygruppe aufweist.

— Leerseite —